

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 10 NOV 1995
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1994年 9月21日

出 願 番 号
Application Number:

平成 6年特許願第254564号

出 願 人
Applicant(s):

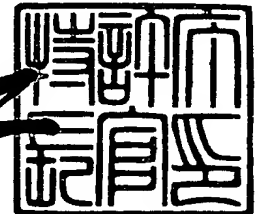
株式会社バイオマテリアルユニバース

PRIORITY DOCUMENT

1995年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

清川 佑



出証番号 出証特平07-3064973

【書類名】 特許願

【整理番号】 94-01

【提出日】 平成 6年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】

【発明の名称】 人工関節用ポリエチレン成形物およびその製造法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府宇治市宇治御廟 2 9 - 1 3

 【氏名】 玄 ▲丞然▼

【発明者】

 【住所又は居所】 奈良市大宮町 3 - 5 - 5 - 7 0 1

 【氏名】 岡 正典

【特許出願人】

 【識別番号】 000135656

 【郵便番号】 601

 【住所又は居所】 京都市南区東九条南松ノ木町 4 3 - 1

 【氏名又は名称】 株式会社 バイオマテリアル・ユニバース

 【代表者】 玄 ▲丞然▼

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 002484

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 人工関節用ポリエチレン成形物およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成形物中に結晶配向を有する人工関節用ポリエチレン成形物。

【請求項2】 放射線照射にて極微量の架橋点を導入した超高分子量ポリエチレンを、その融点以上の温度にて圧縮変形させた後、その変形状態を保持したまま冷却固化させることにより得られる結晶配向を有した人工関節用ポリエチレン成形物の製造法。

【請求項3】 放射線の照射線量が0.001MR以上0.2MR以下であり、また超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量が350万以上である特許請求項2の人工関節用ポリエチレン成形物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、成形物中に結晶配向を有する人工関節用のポリエチレン成形物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

人工関節が開発され関節疾患に悩む患者に臨床応用されてから30年以上の年月が経過した。その間、寝たきりの慢性関節リュウマチ患者が再び歩けることにより社会復帰することができ、社会福祉上で人工関節の与えた恩恵はきわめて大きい。しかし、一方で人工関節手術の合併症、特に人工関節の“ゆるみ”の高い発生率や人工関節周囲の骨破壊に伴う再手術の必要性等の深刻な問題が生じている。

【0003】

人工関節には人工股関節、人工膝関節および人工肘関節、人工指関節、人工肩関節などがある。これらの内で、人工股関節や人工膝関節は体重の数倍もの重力が付加されるため、高い力学的強度が要求される。故に、現在の人工関節材料は、金属製やセラミック製の硬質材料と超高分子量ポリエチレン(UHMEPE)

の軟質ソケットから構成されている。このポリエチレンは耐摩耗性には優れているものの、関節軟骨の有する低摩耗性、衝撃荷重に対する優れた応力緩和などの特性に乏しく、また、その摩耗粉による異物反応も深刻な問題となっている。

【0004】

人工関節の寿命を延長するためには、ソケット部分に使用されているUHMWPEの摩耗をさらに減少させなければならない。人工関節が開発された後、硬材料については材質やデザインなどセメントレス人工関節を含めて様々の改良がなされてきたが、ポリエチレンについては約30年前とあまり進歩がない材料が用いられている。その人工関節を長期間使用され続けると金属等の硬材料とソケットのポリエチレンとの摩擦によりポリエチレンの摩耗粉が無数に生じてくる。その摩耗粉の惹起する異物肉芽組織による骨破壊を考慮に入れると、耐摩耗性の向上は不可欠である。そのUHMWPEの摩耗を減じる試みとしては、硬材料の選択とUHMWPEの改良が考えられる。UHMWPEの改良として超高線量の γ 線照射を試みたが、摩擦係数は上昇し、摩耗量も減少しないことが明らかとなった。また、UHMWPEの分子量を更に高める等の改良が考えられるが、現在のUHMWPEの分子量が約600～700万にも高められており、それ以上の高分子量のものの製造は困難で、例え1000万の分子量のものが合成できたとしても力学的性質の飛躍的な向上は望み薄である。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】

以上のように、UHMWPE原材料の化学的な改質による物性はほぼ限界に達しているものと考えられる。

【0006】

そこで本発明者らは、化学的な改質法ではなく、物理的な改質による物性、特に耐摩擦及び耐摩耗性の改良を試みた。即ち、物理的な改質とは最終成形物に結晶配向を導入することで特性を向上させようとするものである。

【0007】

1930年代にD u p o n tのカローザスによってナイロンが世界で初めて合成されることにより合成繊維が開発され、工業的に大きく貢献されたのは周知の

事実であるが、この合成繊維の力学的物性を高める手段として、繊維軸方向への一軸延伸操作が必須条件として施されている。またフィルムやシートの強度の向上のためには二軸延伸方法や圧延方法が工業的に実施されている。これらは、どれも結晶の配向性を与えることによって、その力学的性質を顕著に増大させているのである。

【0008】

このように、力学的性質を向上させるためには構造中の結晶の配向性を付与する事が考えられるが、ブロック状の大きな成形体中の結晶を配向させるには、現在の技術ではどうてい不可能であり容易に考えられない。

【0009】

本発明者らは、UHMWPEに低線量の放射線を照射することにより分子鎖中に極微量の架橋点を導入し、その架橋UHMWPEをその融点以上の高温160～220℃にて完全に融解させた後、圧縮変形を与え、その変形状態を保ったまま冷却することにより成形することで、その成形体中に結晶の面配向を容易に生じさせることができることをみだし本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明は、成形体中に結晶面配向を有し、耐摩擦性や耐摩耗特性に優れたUHMWPE製の人工関節用ソケットを提供するものである。

【0011】

本発明の人工関節用UHMWPE成形物は、人工股関節用のソケット（人工臼蓋）、人工膝関節用ソケット（人工臼）、および人工肘関節用ソケット等に使用できる。

【0012】

本発明の成形物中に結晶の面配向を有する人工関節用UHMWPE成形体を得るには、先ず、UHMWPEブロックに放射線を照射し分子鎖中に架橋点を導入するのであるが、放射線の種類として γ 線、電子線、x線等あらゆる放射線が用いられるが、物質中への透過性から γ 線が最も適している。

【0013】

次に、その照射雰囲気であるが、既知の如く酸素が存在すると分解も同時に生

じるので照射雰囲気としては真空中あるいはN₂やアルゴン等の不活性ガス中が良い。

【0014】

また照射線量は非常に重要であり照射線量が高すぎると変形を大きく与えると破壊してしまうため融解状態で十分な弾性変形を与えることができず、結果的に変形の程度が小さいためわずかな結晶配向しか与えることができない。逆に、照射線量が低すぎるかもしくは未照射の場合は、融解状態で変形を与えた場合、塑性流動のために分子鎖は引き伸ばされず流動してしまい、結果的にこの場合も結晶配向を付与することができず目的に合わなくなる。従って、放射線照射によって導入する架橋密度は高度の弾性変形を保障すると共に結晶化を妨げない程度の極微量が良く、現在の人工関節用UHMWPEに対しては、0.2MR以下で0.001MR以上が適している。

【0015】

以上の如く放射線照射により極微量の架橋を導入されたUHMWPEは、融点以上の温度でゴム弾性的性質を示し、応力を与えると容易に変形し分子の配向を生じるが、この応力を保ったまま冷却するといわゆる配向結晶化が起こり、特徴的な構造が発現することになる。

【0016】

本発明では放射線により極微量の架橋点を導入し融点以上の高温（160～220℃）にて完全に融解させた後、圧縮変形させるのであるが、その変形の程度は元の厚みの1/3～1/6程度で十分であり、その変形状態を保ったまま室温まで冷却することにより、その構造物中に結晶面配向を有した成形物が得られる。ここでもし、融解状態で変形を与えた後、冷却させるまでにその変形状態を解除してしまうならば、ゴム弾性が働き分子鎖の配向が瞬時に緩和されてしまい、結果的に結晶面配向が得られなくなる。

【0017】

以上のようにして得られた圧縮変形成形物は、その後切削により人工関節用ソケットに作ることもできるが、圧縮変形前に凸形と凹形のような形状の型を用いての圧縮変形による成形も可能である。

【0018】

【実施例】

以下に実験例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0019】

実験 1

粘度平均分子量約600万のUHMWPEブロック体（厚さ3cm、幅5cm、長さ5cm）をガラスアンプルに入れ真空下で減圧（ 10^{-2} ～ 10^{-3} mmHg）し、ガラスをシールした。このガラスアンプルをコバルト60からの γ 線を0.01MR照射した。次いで、この放射線照射UHMWPEをガラスアンプルから取り出し、ホットプレスを用いて200℃でUHMWPEを完全に溶解させた後、元の厚みの1/3、1/4.5および1/6にまで圧縮しその変形状態を保持したまま空冷により室温まで冷却した。

【0020】

実験 2

未照射のUHMWPEを同じようにホットプレスを用いて200℃で完全に溶解させた後、元の厚みの1/3、1/4.5および1/6にまで圧縮し、その変形状態を保持したまま空冷により室温まで冷却した。

【0021】

実験 3

上記の実験1と2で得られたUHMWPE成形物を、厚さ7mm、直径7mmの試験片を作製し、生食水中で毎秒60mmで回転するジルコニア製ディスクに1MPaで圧迫し、UHMWPEの厚みの減少を微小変位計により測定し、摩耗量を評価した。今回の実験ではジルコニア製ディスクの表面を意図的にRa=0.2～0.3の粗面として48時間後に摩耗量を測定した。結果を次のように評価した。

【0022】

摩耗係数=摩耗量（mm³）／荷重（N）×滑動距離（m）

【0023】

結果を次に示す。未照射試料では、圧縮比（1／元の厚み）3で摩耗係数（W

F) が 15.3×10^{-7} 、圧縮比4.5でWFが 16.4×10^{-7} 、圧縮比6でWFが 14.9×10^{-7} とほとんど差がなかった。しかし、0.01MR照射試料では、圧縮比3でWFが 9.07×10^{-7} 、圧縮比4.5でWF 2.78×10^{-7} 、圧縮比6でWFが 5.31×10^{-8} と顕著な減少が認められた。

【0024】

【発明の効果】

本発明により得られる人工関節用ポリエチレン成形物は、約30年間ほとんど改善されなかった耐摩耗性を大きく改良することができた画期的な新素材となるであろう。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 耐摩耗性に優れた人工関節用ポリエチレン形成物およびその製造法。

【構成】 放射線照射により極微量の架橋点を超高分子量高密度ポリエチレンブロック体に導入し、それを融点以上の高温（160～220℃）にて完全融解後、圧縮成形を与え、その変形状態を保持したまま室温付近まで冷却することにより得られる人工関節用ポリエチレン形成物およびその製造法。

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成 6年 9月21日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000135656

【住所又は居所】

京都府京都市南区東九条南松ノ木町4 3 - 1

【氏名又は名称】

株式会社バイオマテリアルユニバース

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000135656]

1. 変更年月日 1993年 8月 9日

[変更理由] 名称変更

住 所 京都府京都市南区東九条南松ノ木町43-1

氏 名 株式会社バイオマテリアルユニバース